

11 2

J1017 U.S. PTO
10/042201
01/11/02

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-48815

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月20日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/004	5 0 5		G 0 3 F 7/004	5 0 5
C 0 8 F 2/44	MCQ		C 0 8 F 2/44	MCQ
2/48	MDH		2/48	MDH
299/00	MRM		299/00	MRM
C 0 8 J 5/18			C 0 8 J 5/18	

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-215960
(22) 出願日 平成8年(1996) 7月30日

(71) 出願人 000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(72) 発明者 森 哲
東京都北区志茂3-33-5 プラザ赤羽
203
(72) 発明者 横島 実
茨城県取手市井野台4-6-32

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、そのフィルム及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】 水、希アルカリ水溶液又は有機溶剤で現像ができ、パターン精度が良好で、加熱焼成後の有機物の残渣が少なく、密着性に優れた抵抗体、蛍光体、隔壁及び導体パターン用等の樹脂組成物、フィルム及びその硬化物を提供する。

【解決手段】 光重合可能な樹脂化合物 (A) 及び/又は非反応性樹脂 (A')、希釈剤 (B)、光重合開始剤 (C) 及び表面にエチレン性不飽和結合を有する金属粉、金属酸化物又はガラスの中から選択される1種又は2種以上 (F) を含有することを特徴とする樹脂組成物、フィルム及びその硬化物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】光重合可能な樹脂化合物(A)及び/又は非反応性樹脂(A')、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)及び表面にエチレン性不飽和結合を存在させた金属粉、酸化金属粉又はガラス粉の中から選択される1種又は2種以上(F)を含有し、水、アルカリ水溶液又は有機溶剤で現像が可能な樹脂組成物。

【請求項2】光重合可能な樹脂化合物(A)及び/又は非反応性樹脂(A')、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)、紫外線吸収剤(D)及び/又は着色剤(E)、及び表面にエチレン性不飽和結合を有する金属粉、酸化金属粉又はガラス粉の中から選択される1種又は2種以上(F)を含有し、水、アルカリ水溶液又は有機溶剤で現像が可能な樹脂組成物。

【請求項3】抵抗体パターン、導体パターン、蛍光体パターン又は隔壁パターン用の請求項1及び2記載の樹脂組成物。

【請求項4】請求項1、2及び3記載の樹脂組成物から成るフィルム。

【請求項5】請求項1、2、3及び4記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項6】請求項5記載の硬化物を焼成して得られる抵抗体、導体、蛍光体及び隔壁。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はプラズマディスプレイ、蛍光表示管及び電子部品等に用いる抵抗体パターン、導体回路パターン又は蛍光体パターンあるいは隔壁等の製造工程において好適に用いられ、紫外線による露光、有機溶剤による現像後に400～1000℃で焼成することにより電流を安定的に流す為の良好な抵抗体パターン、優れた導電性を有する回路パターン、蛍光体パターンあるいは隔壁等を形成する樹脂組成物、そのフィルム、その硬化物及び焼成成型物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、プラズマディスプレイ用の抵抗体、蛍光体及び隔壁、あるいは回路用導体は、抵抗体ペースト(抵抗体をペースト状にしたもの)、蛍光体ペースト(蛍光体をペースト状にしたもの)、隔壁ペースト(隔壁用物質をペースト状にしたもの)及び導体ペースト(銅粉、銀粉等の導電物質をペースト状にしたもの)をスクリーン印刷等によりパターン印刷し、次いで焼成することにより抵抗体パターン、蛍光体パターン及び隔壁パターン、あるいは導体回路パターンを形成するものが知られているが、これらは近年の抵抗体パターン、蛍光体パターン、隔壁パターン、あるいは導体回路パターンの高密度、細線パターン化には対応できない。そこで、感光性樹脂を用いたフォトリソプロセスが検討されているが、高感度化が困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の樹脂組成物は、上記の欠点を改良し、高感度で細密パターンの作成が可能で紫外線で硬化後、水、アルカリ水溶液又は有機溶剤で現像し、良好な抵抗体パターン、蛍光体パターン、隔壁パターンあるいは導体回路パターンを形成する樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、[1]光重合可能な樹脂化合物(A)及び/又は非反応性樹脂(A')、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)及び表面にエチレン性不飽和結合を有する金属粉、酸化金属粉又はガラス粉の中から選択される1種又は2種以上(F)を含有し、水、アルカリ水溶液又は有機溶剤で現像が可能な樹脂組成物、[2]光重合可能な樹脂化合物(A)及び/又は非反応性樹脂(A')、希釈剤(B)、光重合開始剤(C)、紫外線吸収剤(D)及び/又は着色剤(E)及び表面にエチレン性不飽和結合を有する金属粉、酸化金属粉又はガラス粉の中から選択される1種又は2種以上(F)を含有し、水、アルカリ水溶液又は有機溶剤で現像が可能な樹脂組成物、[3]抵抗体パターン、導体パターン、蛍光体パターン又は隔壁パターン用の上記[1]及び[2]記載の樹脂組成物、[4]上記[1]、[2]及び[3]記載の樹脂組成物から成るフィルム、[5]上記[1]、[2]、[3]及び[4]記載の樹脂組成物の硬化物、[6]上記[5]記載の硬化物を焼成して得られる抵抗体、導体、蛍光体及び隔壁、に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明で用いる樹脂(A)は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物と1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物を反応させ、必要に応じて多塩基酸無水物(c)を反応させて得られる樹脂であり、具体例としては、特願平7-259528記載の脂肪族グリシジルエーテルの(メタ)アクリレート、特願平7-288194記載の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂、特願平7-314890、特願平8-19283、特願平8-19284及び特願平8-33099記載のポリ(メタ)アクリレート樹脂等が挙げられる。

【0006】さらに具体的に樹脂(A)を説明する

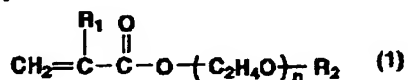
1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(a)の具体例としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えば、油化シェルエポキシ(株)製、エビコート828、エビコート1001、エビコート1002、エビコート1004等)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロルヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂(例、日本化薬(株)製、NER-1302、エポキシ当量323、軟化点76℃)、ビスフェノールF型樹脂(例、油化シェルエポ

キシ(株)製、エビコート807、EP-4001、EP-4002、EP-4004等)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂のアルコール性水酸基とエピクロヒドリンの反応により得られるエポキシ樹脂(例、日本化薬(株)製、NER-7406、エポキシ当量350、軟化点66℃)、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニルグリシジルエーテル(例、油化シェルエポキシ(株)製、YX-4000)、フェノールノボラック型エポキシ樹脂(例、日本化薬(株)製、EPPN-201、油化シェルエポキシ(株)製、EP-152、EP-154、ダウケミカル(株)製、DEN-438)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(例、日本化薬(株)製、EOCN-102S、EOCN-1020、EOCN-104S)、トリグリシジリイソシアヌレート(日産化学(株)製、TEPIC)、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、EPPN-501、EPN-502、EPPN-503)、フルオレンエポキシ樹脂(例、新日鐵化学(株)製、カルドエポキシ樹脂、ESF-300)、脂環式エポキシ樹脂(ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2021 P、セロキサイドEHPE)等が挙げられる。

【0007】(a)の他の例としては共重合型エポキシ樹脂が挙げられる。共重合型のエポキシ樹脂としては、例えばグリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルメチルシクロヘキセンオキサイド、ビニルシクロヘキセンオキサイドなどとこれら以外の1官能エチレン性不飽和基含有化合物(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、スチレン、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、 α -メチルスチレン、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、一般式(1)

【0008】

【化1】



【0009】(式中R₁は水素、又はエチル基、R₂は水素又はC1~C6のアルキル基であり、nは2~23の整数である)から選ばれ一種又は二種以上とを反応させて得られた共重合体が挙げられる。具体的には日本油脂(株)製、CP-15、CP-30、CP-50、CP-20SA、CP-510SA、CP-50S、CP-50M、CP-20MA等)が例示される。又式

(1)の化合物としては例えばジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のポリエチレングリコールモノ

(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシテトラエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、等のアルコキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等が挙げられる

【0010】上記共重合型エポキシ樹脂の分子量は約1000~200000が好ましい。グリシジル(メタ)アクリレートの使用量は、共重合型エポキシ樹脂に使用する不飽和単量体全量に対して10~70重量%が好ましく、特に好ましくは20~50重量%である。

【0011】水で現像が可能なタイプの共重合型エポキシ樹脂を得る場合、グリセリンモノ(メタ)アクリレート及び/又は一般式(1)の化合物は、重合体に使用する不飽和単量体全量に対して30重量%以上、特に好ましくは50重量%以上を配合するのが望ましい。

【0012】前記共重合型エポキシ樹脂は、公知の重合方法、例えば、溶液重合やエマルジョン重合等によって得られる。溶液重合を用いる場合について説明すれば、エチレン性不飽和単量体混合物を、適用な有機溶剤中で重合開始剤を添加して窒素気流下に好ましくは50~100℃で加熱攪拌する方法によって重合させる。前記有機溶剤としては、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルピトール、ブチルカルピトール等のカルピトール類、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独又は混合して用いることができる。

【0013】重合開始剤としては、例えば、過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を用いることができる。

【0014】1分子中に不飽和2重結合とカルボキシル基を1つずつ有する化合物(b)としては、(メタ)アクリル酸、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル

が例示される。

【0015】飽和モノカルボン酸(c)の具体例としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、ヒバリン酸、ヒドロキシヒバリン酸、ジメチロールプロピオン酸、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸等を挙げることができる。

【0016】上記エポキシ樹脂(a)のエポキシ基1当量に対して化合物(b)と任意成分としての飽和モノカルボン酸(c)は0.5~1.1当量を反応させるのが好ましい。又、必要に応じて反応溶剤を用いてもよく、例えば、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール等のアルコール類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステル類、ジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独又は混合して用いることかできる。

【0017】反応を促進させるために反応触媒としてトリフェニルホスフィン、トリフェニルスチビン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライド、等の塩基性化合物を反応液中に0.1~1%添加するのが好ましい。反応中、重合を防止するために重合禁止剤(例えば、メトキシフェノール、メチルハイドロキノン、ヒドロキノン、フェノチアジン等)を反応液中、0.05~0.5%添加するのが好ましい。反応温度は、90~150℃、反応時間は、5~40時間が好ましい。

【0018】必要に応じて、このようにして得られたエポキシ(メタ)アクリレートの水酸基1当量に対して多カルボン酸化合物の酸無水物(d)(例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)を好ましくは無水物基0.2~1.0当量反応させることができる。反応温度は、90~150℃、反応時間は、3~30時間が好ましい。

【0019】本発明で用いる非反応性樹脂(A')は、例えば、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールと多塩基酸又はその無水酸との反応物であるポリエステル、アクリルポリマー、セルロース等が例示され、好ましくは、特開平7-259526記載の水溶性ポリエーテル及び/又はポリエステル系化合物、特開平7-288193記載のカルボキシル基含有ロジン及び/又

はフェノール系樹脂、特開平7-314888記載の水溶性重合体及び特開平7-314889記載の部分けん化ポリ酢酸ビニル等が例示される。

【0020】本発明では希釈剤(B)を使用する。

(B)成分の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセニトリプロボキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシヒバリン酸ネオペングリコールのε-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD HX-220、HX-620、等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールとε-カプロラクトンの反応物のポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物(例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル、等)と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート、等の反応性希釈剤(B-1)、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレングリコールモノアリールエーテル類、ポリエチレングリコールモノアリールエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エステル、酢酸ブチル等のエステル類、トルエン、キシレン、ベンジルアルコール等の芳香族炭化水素類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、

γ-ブチロラクトン、ソルベントナフサ等の有機溶剤類 (B-2) 等を挙げることができる。希釈剤は、単独で用いても良く、2種類以上を混合して用いても良い。

【0021】光重合開始剤 (C) の具体例としては、例えば、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロクチキキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1, 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ミヒラーズケトン、ベンジルジメチルケタール、2-エチルアンスラキノン等を挙げることができる。又、これら光重合開始剤 (B) の促進剤としての光重合促進剤 (例えば、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等のアミン類) を併用することもできる。

【0022】紫外線吸収剤 (D) としては、ベンゾトリアゾール誘導体、ベンゾフェノン誘導体、サリチル酸誘導体及びシアノアクリレート誘導体が例示される。ベンゾトリアゾール誘導体としては、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール及びその共重合物等、ベンゾフェノン誘導体としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-デシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾン等、サリチル酸誘導体としては、フェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレート、2-エチルヘキシルサリチレート、ホモメンチルサリチレート等、シアノアクリレート誘導体としては、2

エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート等が例示される。

【0023】着色剤 (E) としては、染料、顔料等が例示される。染料としては、天然染料及び合成染料等が例示され、天然染料としては古代紫及びコチニール等の動物染料、アイ及びアカネ等の植物染料及びミネラルカーキ等の鉱物染料等、合成染料としては、ニトロソ染料、ニトロ染料、アゾ染料、スチルベン染料、ピラゾロン染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、アクリジン染料、キノリン染料、チアゾール染料、キノニン染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、トリアジン染料、硫化染料、アントラキノン染料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料及び酸化染料が例示され、さらに具体的には、カヤセットフラビン FN、カヤセット フラビン FG、カヤセット イエロー SF-G、カヤセット オレンジ SF-R、カヤセット レッド SF-4G、カヤセット レッド SF-B、カヤセット ブルー FR、カヤセット イエロー 2G、カヤセット イエロー GN、カヤセット オレンジ G、カヤセット レッド G、カヤセット レッド130、カヤセット レッド B、カヤセット ブルー N、カヤセット ブラック G、カヤセット ブラック B、カヤセット ブラック A-N、カヤセットグリーン A-B、カヤセット ブルー A-D、カヤセット イエロー A-G、カヤセット オレンジ A-N、カヤセット レッド A-G、カヤセット レッド A-2G、カヤセットレッド A-BR、カヤセット バイオレット A-R、カヤセット ブルーA-2R、カヤセット イエロー E-G、カヤセット イエロー E-AR、カヤセット レッド E-CG、カヤセット レッド E-BG、カヤセットブルー ARC、カヤライト B、カヤライト OS及びカヤライト OSN (いずれも日本化薬 (株) 製) 等が例示される。また、顔料としては、亜鉛華、鉛白、塩基性硫酸鉛、硫酸鉛、リボトン、硫化亜鉛、酸化チタン、酸化アンチモン、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、ミネラルブラック、アニリンブラック、シアニンブラック、黄鉛、亜鉛黄、クロム酸バリウム、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、チタン黄、鉛シアナミド、鉛酸カルシウム、ナフトールイエローS、ハンザエロー10G、ハンザエロー5G、ハンザエロー3G、ハンザエローG、ハンザエローGR、ハンザエローA、ハンザエローRN、ハンザエローR、ピグメントエローL、ベンジジンエロー、ベンジジンエローG、ベンジジンエローR、パーマネントエローンCG、バルケンファストエロー5G、タートラジンレーキ、キノリンエローレーキ、アンスラゲンエロー6GL、パーマネントエローFG L、パーマネントエローH10G、パーマネントエロー

HR、アンストラビリジエロー、赤口黄鉛、クロムパーミリオン、スターンI、パーマネントオレンジ、リソールファストオレンジ3GL、パーマネントオレンジGT R、ハンザエロー3R、バルカンファストオレンジOG G、ベンジジンオレンジG、ベルシアンオレンジ、インダンスレンブリリアントオレンジRK、インダンスレンブリリアントオレンジGR、酸化鉄、アンバー、パーマネントブラウンFG、バラブラウン、ベンガラ、鉛丹、銀朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、バラレッド、ファイヤーレッド、バラクロロオルトアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、洋朱、ブリリアントカーミンB S、パーマネントレッドF2R、パーマネントレッドF4R、パーマネントレッドFRL、パーマネントレッドFRL L、パーマネントレッドF4RH、バルカンファストルビンB、バルカンファストピンクG、ライトファストレッドトナーR、パーマネントカーミンFB、ピラゾロンレッド、リソールレッド、レーキレッドC、レーキレッドD、アンソシンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGK、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカ0ミン6B、ビグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2R、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、パーマネントレッドFGR、PVカーミンHR、モノライトファストレッドYS、パーマネントレッドBL、コバルト紫、マンガン紫、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、ジオキサジンバイオレット、群青、紺青、コバルトブルー、セルリアンブルー、呉須、アルカリブルーレーキ、ビーコックブルーレーキ、ピクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルーRS、インダンスレンブルーBC、インジゴ、クロムグリーン、ジंकグリーン、酸化クロム、ビリジアン、エメラルドグリーン、コバルトグリーン、ビグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、ポリブロン銅フタロシアニン、硫化亜鉛、珪酸亜鉛、硫化亜鉛カドミウム、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム及びタングステン酸カルシウム等が例示される。

【0024】本発明では、表面にエチレン性不飽和結合を存在させた（導入した）金属粉、酸化金属粉又はガラス粉の中から選択される1種又は2種以上（F）を使用する。粉体（F）を使用することにより、樹脂組成物及びフィルムの高感度化が達成できる。本発明では、表面

にエチレン性不飽和結合を有する金属粉、酸化金属粉又はガラス粉の中から選択される1種又は2種以上（F）を使用する。粉体（F）を使用することにより樹脂組成物及びフィルムの高感度化が達成できる。粉体（F）の成分である金属粉、酸化金属粉及び／又はガラス粉の具体例としては、例えば、好ましくは粒径が10 μ m以下である酸化ルテニウム、酸化イットリウム、酸化ユーロビウム、酸化サマリウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化プラセオジム、酸化ネオジム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム、等の金属酸化物あるいは混合物、 Y_2O_3 : Eu、 YVO_4 : Eu、 $(Y, Gd)BO_3$: Eu、 $BaAl_{12}O_{19}$: Mn、 Zn_2SiO_4 : Mn、 $BaMgAl_{14}O_{22}$: Eu、 $BaMgAl_{14}O_{22}$: Eu、 MgO 、 LaB_6 、Al、 $LaO_{0.9}$ 、 $SrO_{0.9}$ 、 CoO_2 、 $LaO_{0.7}$ 、 $SrO_{0.7}$: MnO₂、等、銅粉、銀粉、パラジウム粉、銀とパラジウムの混合粉、表面処理された金粉、ランタン、セリウム、サマリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、ユーロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、ツリウム、エルビウム、ルテニウム、イットリウム、スカンジウム等の金属粉あるいは混合物、ガラス粉、ガラスビーズ等、を挙げることができる。これらが有する特性により、抵抗体用組成物、導体回路用組成物、蛍光体用組成物、隔壁用組成物等に応用することができる。

【0025】本発明で使用する粉体（F）は、上記で例示した粉体表面にエチレン性不飽和結合を導入することによって得られる。これらエチレン性不飽和結合の導入法は特に限定されないが、粉体をエチレン性不飽和結合を有するカップリング剤で処理する方法、エチレン性不飽和結合を有するポリマーを粉体にコーティングする方法等が好ましい。

【0026】粉体をエチレン性不飽和結合を有するカップリング剤で処理する方法について説明する。エチレン性不飽和結合を有するカップリング剤は、特に限定されないが、シランカップリング剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルアセトキシシラン、さらに β -（3、4エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン又は γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン等のエポキシ基を有するカップリング剤と（メタ）アクリル酸等のカルボキシ基を有する（メタ）アクリレートとの反応物、イソシアノプロピルトリメトキシシラン又はイソシアノプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート基を有するカップリング剤と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有する（メタ）アクリレ

ートとの反応物等が例示される。

【0027】カップリング剤による粉体の処理法は、特に限定されないが、乾式法（V型混合機又はヘンシェルミキサー等で粉体をよく混合しておき、シランカップリング剤水溶液をスプレーした後、乾燥する）、湿式法（粉体を水又は有機溶剤に分散してスラリー化し、これを攪拌しながらシランカップリング剤を加え、脱水、乾燥する）又はスプレー法（高温にした粉体にシランカップリング剤水溶液をスプレーする）が例示される。粉体に対するシランカップリング剤の処理量は、0.5～2重量%が好ましい。

【0028】エチレン性不飽和結合を有するポリマーを粉体にコーティングする方法で用いるポリマーは、特に限定されないが、エチレン性不飽和結合を有するアクリル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、メラミン樹脂、セルロース樹脂、キチン、キトサン及びゼラチン等が例示される。

【0029】これらポリマーのコーティング方法としては、バンコーティング法、ハイブリタイゼーション法、メカニカルフュージョン法、熱融着法、溶剤融着法、噴霧乾燥法、コアセルベーション法、界面重合法及びin situ法等が例示される。又、これらポリマー層の膜厚は、0.001～0.1μmが好ましい。

【0030】本発明の樹脂組成物は（A）及び／又は（A'）、（B）、（C）、（D）及び／又は（E）及び（F）の各成分を溶解、混合、混練することにより調製することができる。本発明の樹脂組成物中、各成分の使用割合は以下のようにすることができる（％は重量％）。（A）+（B-1）+（C）の合計した使用量は組成物に対して5～60%が好ましく、特に好ましくは10～50%である。（F）成分は、組成物中、40～95%が好ましく、特に好ましくは50～90%である。（D）又は（E）成分の添加量は、（A）+（B-1）に対して、0.0001～20%が好ましく、特に好ましくは0.005～10%である。（A）+（B-1）+（C）の合計量の中に占める各成分の好ましい使用量は、（A）成分の使用量は、30～90%、（B-1）成分の使用量は、5～65%、（C）成分の使用量は、5～30%である。有機溶剤（B-2）の使用量は、本発明の組成物を使用するために適当な粘度調整等の目的のために任意の割合で使用することができる。

【0031】本発明の樹脂組成物には、その性能を阻害しない範囲で、レベリング剤、消泡剤、カップリング剤、重合禁止剤、ワックス類、その他等を使用することもできる。

【0032】本発明の樹脂組成物は、前述のように抵抗体用組成物、蛍光体用樹脂組成物、隔壁用樹脂組成物、導体回路用樹脂組成物として用いることができ、これらは、スクリーン印刷、カーテンフローコート、スプレー

コート等の方法により、各種基板（例えば、ガラス、セラミック及び金属等）上の全面に塗布される。塗布後、必要に応じて遠赤外線又は温風により50～250℃程度にプリベークし、有機溶剤を除去した後、パターンニングしたい部分だけ紫外線を通すようにしたネガマスクを用いて紫外線を露光する。紫外線の露光量としては10～10000mJ/cm²が好ましい。次に液温10～60℃の有機溶剤でスプレーなどの手段で現像を行ない、次いで、例えば、400～1000℃で1～24時間、焼成しパターンを形成する。

【0033】現像液として使用する有機溶剤としては、プロパン、n-ブタン、n-ペンタン、n-ヘキサン、イソヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、イソオクタン、n-デカン、2,2-ジメチルブタン、石油エーテル、石油ベンジン、リグロイン、ガソリン、クロシン、石油スピリット、石油ナフサ、エチレン、2-ペンテン、混合ペンテン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、アミルベンゼン、ジアミルベンゼン、トリアミルベンゼン、テトラアミルベンゼン、ドデシルベンゼン、ジドデシルベンゼン、アミルトルエン、コールタールナフサ、ソルベントナフサ等の炭化水素類、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、塩化エチレン、塩化エチリデン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、第二ブタノール、第三ブタノール、n-アミルアルコール、3-ペンタノール、フェル油、n-ヘキサノール、メチルアミルアルコール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、n-オクタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール、3,3,5-トリメチルヘキサノール、ノナノール、n-デカノール、ウンデカノール、n-ドデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、α-テルピネオール等のアルコール類、エチルエーテル、ジクロルエチルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、n-ブチルフェニルエーテル、アミルフェニルエーテル、エチルベンジルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル及びアセタール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-アミルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン類、辛酸メチル、辛酸メチル、辛酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸

メチル、酪酸エチル、乳酸エチル等のエステル類、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の多価アルコール類、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、エチレンジアミン、アニリン、シクロヘキシルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、*N*、*N*-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ピリジン、モルホリン、エチルモルホリン、フェニルモルホリン等の窒素化合物、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド等が例示される。これら有機溶剤は、単独でも、二種類以上を混合しても良く、必要に応じて、水を添加しても良い。

【0034】現像液には、界面活性剤を添加しても良い。界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ソルビタンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類等が例示される。

【0035】又、フィルムとして使用するときには本発明の樹脂組成物を、例えば、ワイヤーバー方式、ディッピング方式、スピンコート方式、グラビア方式及びドクターブレード方式等を用いて離型フィルム等に塗布し、必要に応じて遠赤外線又は温風により50～250℃で乾燥し、さらに、必要に応じて離型フィルム等を張り付ける。使用時は、離型フィルムをはがして基板に転写し、前記と同様に露光、現像、焼成によりパターンを形成する。

【0036】

【実施例】以下、実施例1～5及び比較例により本発明を説明する。例中、部とは重量部を表す。表1に示す組*

*成にしたがって隔壁及び蛍光体用樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物をガイドを用いてガラス基板上の全面に膜厚130μm(乾燥膜厚)で塗布し、80℃で30分間ブリベークした後、ネガフィルム(ライン/スペース=150μm/150μm)を接触させ超高圧水銀灯により500mJ/cm²照射し、次いで未露光部を現像液(40℃)を用いてスプレー圧2kg/cm²で2分間現像した。現像後、空气中、500℃で1時間焼成し、隔壁及び蛍光体パターンを形成した。パターン中の残存樹脂分、現像性、現像後のパターンの状態、焼成後のガラス基板との密着性を評価した。

【0037】合成例

(反応物(A)の合成例)かくはん装置及び冷却管のついた丸底フラスコに、共重合型エポキシ樹脂(日本油脂(株)製、ブレンマーCP-50M、エポキシ当量310、平均分子量6000)310部、アクリル酸72部、トリフェニルホスフィン1.8部、メチルヒドロキノン0.3部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート500部を仕込み、60℃に昇温溶解し、95℃で32時間反応させた後、無水こはく酸98部を仕込み、90℃で5時間反応させ、平均分子量約8000、樹脂固形分約50%の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂を得た。

【0038】調製例1

(粉体(F)の調製例)水100部にγ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1部、酢酸0.05部を溶解しシランカップリング剤水溶液を得た。平均粒径5μmの低融点ガラス粉100部を100℃に熱しておき、よくかくはんしながらシランカップリング剤水溶液をスプレーし、さらに100℃で5時間乾燥し、表面にエチレン性不飽和結合を有する低融点ガラス粉を得た。

【0039】調製例2

(粉体(F)の調製例)水100部に合成例で合成した樹脂のナトリウム塩5部を溶解し、平均粒径5μmの低融点ガラス粉100部を均一に分散させた。この分散液をスプレードライヤーで乾燥し、表面にエチレン性不飽和結合を有する低融点ガラス粉を得た。

【0040】

【表1】

表1

		実 施 例				比較例
		1	2	3	4	
合成例で得た重合体溶液		20.0	12.0			12.0
バオゲンEP-15	*1			10.0	6.0	
テトラエチレングリコールジグリシジルエーテルのジアクリレート				5.0	3.0	
KAYARAD THE-330	*2	5.0	2.5			2.5
KAYARAD TPGDA	*3			3.0	2.0	
KAYACURE DETX-S	*4	0.25	0.1	0.5	0.5	0.25
KAYACURE EPA	*5	0.25	0.1	0.5	0.5	0.25

		(9)		特開平10-48815	
15				16	
Irg-651		*6	0.1	0.1	
調製例1で得たガラス粉末		30	30		
調製例2で得たガラス粉末			30	30	
ガラス粉末				30	
RUVA93		*7	0.01	0.01	
残存有機物 (wt%)			0.2	0.3	0.1 0.15 0.15
現像性 (1%炭酸ナトリウム水溶液)			○	○	-
現像性 (水)				○	○
現像後のパターンの状態			○	○	○
密着性			○	○	○
【0041】注		*30分加熱焼成後の重量減少分を測定			
*1 バオゲンEP-15: ポリエーテルポリエステルポリマー (第一工業製薬 (株) 製)		(現像性): 有機溶剤系現像液で、液温40℃でスプレー圧2 kg/cm ² で2分間現像し、以下の様に評価した			
*2 KAYARAD THE-330: EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート (日本化薬 (株) 製)		○・・・完全に現像できた			
*3 KAYARAD NPGDA: ネオベンチルグリコールジアクリレート (日本化薬 (株) 製)		△・・・わずかに残渣がある			
*4 KAYACURE DETX-S: 2, 4-ジエチルチオキサントン (日本化薬 (株) 製)		×・・・現像されない部分がある			
*5 KAYACURE EPA: 日本化薬 (株) 製、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル		-・・・パターンの一部又は全部がはがれている			
*6 Irg-651: チバーガイギー (株) 製、2, 2-ジメチキシル, 2-ジフェニルエタン-1-オン		(現像後のパターンでの状態):			
*7 RUVA93: 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾチアゾール (大塚化学 (株) 製)		○・・・パターンは正確に維持されている			
【0042】実施例5		△・・・パターンの幅が細くなっている			
実施例1の樹脂組成物を乾燥後の膜厚が130μmになるように離型フィルムに塗布し、80℃で30分乾燥し、フィルムを得た。このフィルムをガラス基板に転写し、ネガフィルムを接触させ超高圧水銀灯により500mJ/cm ² 照射し、次いで、未露光部をMEK (40℃) でスプレー圧2 kg/cm ² で2分間現像した。現像後、空気中、500℃で1時間焼成し、隔壁パターンを形成した。パターン中の残存樹脂分、現像性、現像後のパターンの状態、焼成後のガラス基板との密着性はすべて○であった。		×・・・パターン部分の一部または、全部剥がれている			
【0043】(残存有機分): 450または600℃で*		(密着性): セロテープ剥離試験を行なった			
		○・・・全く剥がれない			
		△・・・極一部剥がれがある			
		×・・・剥がれの部分が多い			
		【0044】実施例1~5及び比較例の結果から明らかに、本発明の樹脂組成物、フィルム及びその硬化物は、現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、焼成後の有機物の残存が少なく、密着性に優れている。			
		【0045】			
		【発明の効果】本発明の樹脂組成物及びフィルムは、パターンを形成したフィルムを通して選択的に紫外線により露光し、未露光部分を現像することによる抵抗体、蛍光体、隔壁あるいは導体回路のパターン形成において、現像性に優れ、現像後のパターン精度が良好で、低温で焼成しても有機物の残存が少なく、密着性に優れている。			

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 101/00	L T B		C 08 L 101/00	L T B
G 03 F 7/027	5 0 2		G 03 F 7/027	5 0 2
H 01 J 9/02			H 01 J 9/02	F
9/227			9/227	C